

10/069369

EP 00/08278

4



REC'D 27 SEP 2000

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Aktenzeichen:**

199 40 069.5

**Anmeldetag:**

24. August 1999

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines  
Alkalimetalls aus wässriger Lösung

**IPC:**

C 25 C 3/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 01. September 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Hoß

BASF Aktiengesellschaft

24. August 1999  
NAE19990149 IB/Ri/At/ns

5

---

**Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines  
Alkalimetalls aus wäßriger Lösung**

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Gewinnung von Alkalimetallen aus wäßriger Lösung durch einen elektrochemischen Prozeß, sowie eine Elektrolysezelle zur Durchführung dieses Verfahrens. Weiterhin betrifft sie ein Verfahren zum Recycling von Alkalimetallen aus wäßriger Lösung. Der Begriff „Alkalimetall“, wie er im Rahmen dieser Erfindung verwendet wird, bezeichnet Lithium, Natrium und Kalium.

20

Lithium ist eine wichtige anorganische Grundchemikalie und wird in einer Reihe von Anwendungen eingesetzt. So wird es zur Darstellung von Organolithiumverbindungen, als Legierungszusatz zu Aluminium oder Magnesium und für Lithiumbatterien verwendet. Technisch wird Lithium durch Schmelzflußelektrolyse eines eutektischen Gemischs von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid bei 400 bis 460 °C hergestellt. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998 Electronic Release). Dieser Prozeß hat einen hohen Energieverbrauch (28-32 kWh/kg Li). Außerdem hat das Verfahren den gravierenden Nachteil, daß nur wasserfreies Lithiumchlorid eingesetzt werden kann. Das primär als wäßrige Lösung vorliegende Lithiumchlorid muß deshalb in einem energieaufwendigen Verfahren zum wasserfreien Feststoff aufgearbeitet werden. Da Lithiumchlorid hygroskopisch ist, erfordert die Trocknung und Handhabungen einen besonderen Aufwand.

30

Bei der Durchführung lithiumorganischer Reaktionen fallen häufig wäßrige Lithiumsalzlösungen an. Durch den steigenden Verbrauch an Lithiumbatterien fallen auch dort lithiumhaltige Abfälle an. Auch diese können in wäßrige Lithiumlösungen überführt werden. Da Lithium auch in Form seiner Salze sehr  
5 teuer ist, ist ein Recycling von Lithium interessant.

US 4,156,635 und J. F. Cooper et al., Proc. Electrochem. So. 1995, 95-11, 280-290, beschreiben ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Lithium  
10 aus einer wäßrigen Lithiumsalzlösung mit einer Lithium-Amalgam-Elektrode. Dabei wird eine Lithiumlösung, insbesondere eine Lithiumhydroxidlösung unter Verwendung einer Amalgamkathode elektrolysiert. Es bildet sich dabei Lithium-amalgam, das in einer zweiten Elektrolysezelle anodisch geschaltet ist. Lithiumkathode und Amalgamanode sind dabei mit Hilfe von Bornitridichtungen  
15 getrennt. In dieser zweiten Elektrolysezelle dient eine 2 cm-Salzschnmelze von zwei Alkalimetalliodiden als Elektrolyt (bevorzugt LiI und CsI bzw. LiI und KI), während kathodisch Lithiummetall abgeschieden wird. Die Stromdichte liegt dabei zwischen 1 und 4 kA/m<sup>2</sup>, ohne daß Stofftransportlimitierung auftritt. Bei der Gewinnung des Lithiums aus dem Amalgam nach diesem Verfahren wird nur eine  
20 Stromausbeute von 81 bis 87 % erreicht. Ein besonders schwerwiegendes Problem ist, daß das gewonnene Lithium mit Quecksilber kontaminiert ist, da das Quecksilber durch den Elektrolyten diffundieren kann.

Natrium ist ein wichtiges anorganisches Grundprodukt, das beispielsweise für die  
25 Herstellung von Natriumamid, Natriumalkoholaten und Natriumborhydrid verwendet wird. Es wird technisch nach dem Downs-Prozeß durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz gewonnen. Dieser Prozeß weist einen hohen Energieverbrauch von  $\geq 10$  kWh/kg Natrium auf (Büchner et al., Industrielle Anorganische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie, S. 228 f). Weiterhin hat das  
30 Verfahren den gravierenden Nachteil, daß die Elektrolysezellen beim Abstellen durch das Erstarren der Salzschnmelze zerstört werden. Ferner hat das nach dem

Downs-Prozeß gewonnene Natriummetall den Nachteil, daß es prozeßbedingt mit Calcium verunreinigt ist, dessen Restgehalt durch nachträgliche Reinigungsschritte nur vermindert, aber niemals völlig ausgeschlossen werden kann.

5 Kalium ist ebenfalls ein wichtiges anorganisches Grundprodukt, das beispielsweise für die Herstellung von Kaliumalkoholaten, Kaliumamiden und von Kaliumlegierungen verwendet wird. Heute wird es technisch vor allem durch Reduktion von Kaliumchlorid mit Natrium gewonnen. Dabei entsteht zunächst NaK, das dann fraktioniert destilliert wird. Eine gute Ausbeute wird dadurch  
10 erreicht, daß ständig Kaliumdampf aus der Reaktionszone abgezogen wird, wodurch das Gleichgewicht auf die Kaliumseite verschoben wird (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage 1998, Electronic Release). Nachteilig ist, daß das Verfahren bei hohen Temperaturen (870 °C) arbeitet. Außerdem enthält das entstehende Kalium ca. 1 % Natrium als Verunreinigung  
15 und muß daher noch durch eine weitere Rektifikation aufgereinigt werden. Der größte Nachteil ist, daß das eingesetzte Natrium teuer ist. Dies liegt auch daran, daß Natrium technisch nach dem Downs-Prozeß durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz gewonnen wird, wobei ein Energieaufwand von mindestens 10 kWh/kg Natrium nötig ist. Dies entspricht etwa 5,3 kWh/kg  
20 Kalium (bei 100 % Ausbeute).

Die GB 1,155,927 beschreibt ein Verfahren, nach dem unter Einsatz eines festen Natriumionenleiters, wie z. B.  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mit Amalgam als Anode und Natrium als Kathode auf elektrochemischem Wege Natriummetall aus Natriumamalgam  
25 gewonnen werden kann. Die Ausführung des in GB 1,155,927 beschriebenen Verfahrens führt aber nicht zu den dort beschriebenen Ergebnissen hinsichtlich Natriumumsatz, Produktreinheit und Stromdichte. Ferner verhält sich das dort beschriebene System im Verlauf weniger Tage instabil, wenn der beanspruchte Temperaturbereich eingehalten wird.

Elektrolysezellen, die in einem elektrochemischen Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall verwendet werden und einen festen Ionenleiter aufweisen, sind häufig nicht geeignet, über lange Zeit hinweg im Permanentbetrieb gehalten zu werden. Ein Grund hierfür ist die mechanische Instabilität des festen Ionenleiters, die nach einer  
5 gewissen Betriebsdauer eintritt.

Es bestand die Aufgabe ein Verfahren zu entwickeln, das die oben beschriebenen Nachteile (hoher Energieverbrauch, Calciumgehalt des Natriums, hohe Temperatur, usw.) nicht aufweist. Ebenso bestand die Aufgabe ein Verfahren zu finden, das das  
10 Recycling von Alkalimetallen aus wäßrigen Alkalimetallabfällen, insbesondere Lithium aus wäßrigen Lithiumabfällen möglich macht. Eine weitere Aufgabe lag in der Bereitstellung einer für die Durchführung dieser Verfahren geeigneten Elektrolysezelle.

15 Demgemäß wurde ein Verfahren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer Elektrolysezelle mit festem Ionenleiter eine Elektrolyse durchführt. Dabei trennt der Ionenleiter die Elektrolysezelle in zwei Teile. Im einen Teil befindet sich das flüssige Alkalimetall, das als Kathode geschaltet ist. Im anderen Teil befindet sich eine wäßrige Salzlösung eben dieses Alkalimetalls, die mit einer Anode in  
20 Kontakt steht. Als Anode können beliebige handelsübliche Anodenmaterialien eingesetzt werden

Häufig sind solche Alkalimetallionenleiter nicht gegen Wasser und/oder gegen Alkalimetalle stabil, so daß während des Versuchs bereits nach kurzer Zeit der  
25 Alkalimetallionenleiter zerstört wird. Bei dieser Zerstörung kann es entweder zum mechanischen Versagen des Ionenleiters oder zum Verlust der Leitfähigkeit des Ionenleiters kommen. Somit ist es ein weiteres Ziel der Erfindung die Ionenleiter über längere Standzeiten stabil zu halten. Die Standzeit der Ionenleiter kann stark erhöht werden, indem man eine ionenleitende Schutzschicht auf die entsprechende  
30 Seite des Ionenleiters aufbringt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, umfassend ein Anodenkompartiment, das eine wäßrige Lösung mindestens eines Alkalimetallsalzes umfaßt, ein Kathodenkompartiment und einen Festelektrolyten, durch den das Anodenkompartiment und das Kathodenkompartiment voneinander  
5 separiert werden, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Anodenkompartiment oder/und der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht, mindestens eine weitere ionenleitende Verbindung aufweist.

10 Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Alkalimetalls aus einer wäßrigen Lösung, umfassend mindestens ein Salz dieses Alkalimetalls, unter Verwendung dieser Elektrolysezelle.

Bezüglich der wäßrigen Alkalimetallsalzlösung im Anodenkompartiment bestehen  
15 im allgemeinen keine Einschränkungen, und alle geeigneten Alkalimetallsalzlösungen können verwendet werden. Neben reinen wäßrigen Lösungen können auch Gemische mit wassermischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden, solange die organischen Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Beispiele derartiger Lösungsmittel sind Alkohole, wie z. B. Methanol  
20 und Ethanol, sowie Carbonate, wie z. B. Propylen- oder Ethylencarbonat.

Was die Geometrie und die Bauart des Anodenkompartiments anbelangt, existieren ebenfalls keine Beschränkungen, solange gewährleistet ist, daß die Wände des Anodenraumes gegenüber der Anodenlösung stabil sind und ein so großer Teil der  
25 Oberfläche des Festelektrolyten mit dem Anodenkompartiment in Kontakt steht, daß das Verfahren zur Herstellung des Alkalimetalls durchgeführt werden kann.

Dabei wird im allgemeinen das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die wäßrige alkalische Metallsalzlösung im Anodenkompartiment bewegt ist und die  
30 Anode in die wäßrige Lösung eintaucht. Das Bewegen der Lösung kann dabei durch

beliebige Mittel hervorgerufen werden, wobei ein Rühren mit einer Rühreinrichtung oder Umpumpen bevorzugt ist.

Als Anode, die in die wäßrige Lösung eintaucht, kann jedes handelsübliche Anodenmaterial verwendet werden. Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise  
5 Edelmetalle wie Platin oder Metalloxide auf Titan oder Mischoxide des Typs  $RuO_xTiO_x$ , sowie Graphit oder Kohleelektroden sowie Bleidioxide.

Der Anoden- und der Kathodenraum der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle sind  
10 durch einen heliumdichten Alkalimetallionen leitenden Festelektrolyten voneinander getrennt.

Dabei erfüllen die Ionenleiter vorzugsweise folgende Bedingungen:

- 15 1. Die Ionenleiter zeigen eine gute Alkaliioneneleitfähigkeit bei der Reaktionstemperatur ( $\sigma \geq 0,005 \text{ S/cm}$ )
2. Die Ionenleiter haben eine vernachlässigbar geringe Elektronenleitfähigkeit.

Für diesen Zweck kommen bei der Natriumherstellung keramische Materialien  
20 wie NASICON® in Betracht, deren Zusammensetzung in der EP-A 0 553 400 angegeben ist. Auch Natriumionen leitende Gläser sowie Zeolithe und Feldspate sind geeignet. Bevorzugt werden Natrium- $\beta$ “-Aluminiumoxid, Natrium- $\beta$ -Aluminiumoxid oder Natrium- $\beta/\beta$ “-Aluminiumoxid verwendet.

25 Bei der Herstellung von Kalium kommt ebenfalls eine Vielzahl von Materialien in Frage. Sowohl die Verwendung von Keramiken als auch die Verwendung von Gläsern ist möglich. Beispielsweise kommen folgende Materialien in Betracht:  $KBiO_3$  (T. N. Nguyen et al., *Chem. Mater.* 1993, 5, 1273-1276), Galliumoxid-Titandioxid-Kaliumoxid-Systeme (S. Yoshikado et al., *Solid State Ionics* 1992,  
30 53-56, 754-762), Aluminiumoxid-Titandioxid-Kaliumoxid-Systeme und KASICON® (M. Lejeune et al., *J. Non-Cryst. Solids* 1982, 51, 273-276).

Bevorzugt werden Kalium- $\beta''$ -Aluminiumoxid, Kalium- $\beta$ -Aluminiumoxid oder Kalium- $\beta/\beta''$ -Aluminiumoxid verwendet, die ausgehend von Natrium- $\beta''$ -Aluminiumoxid, Natrium- $\beta$ -Aluminiumoxid bzw. Natrium- $\beta/\beta''$ -Aluminiumoxid durch Kationenaustausch hergestellt werden können.

5

3. Bei der Herstellung von Lithium kommen ebenfalls eine Vielzahl von Materialien in Frage. Insbesondere kommen keramische Materialien oder Gläser in Betracht.

10 Insbesondere sind zur Herstellung von Lithium nach dem erfindungsgemäßen Verfahren folgende Festelektrolyten geeignet:

1. Li- $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Li- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dessen Herstellung aus Na- $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. aus Na- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Austausch der Natriumionen gegen Lithiumionen möglich  
15 ist (O. Schäf, T. Widmer, U. Guth, *Ionics* 1997, 3, 277-281).
2. Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken, die aus einem  $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ -Netzwerk bestehen mit  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Hf}$ . Diese haben die allgemeine Zusammensetzung  $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{2-x}\text{A}_x(\text{PO}_4)_3$  oder  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$  mit  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Hf}$ ;  $\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{In}, \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Al}$  (A. D. Robertson, A.R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics* 1997, 104, 1-11 und dort zitierte Literatur).  
20
3. LISICONS, die eine  $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_3\text{PO}_4$ -Struktur haben und die Zusammensetzung  $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$  mit  $-0,36 < x < +0,87$  oder  $\text{Li}_{3+x}\text{Y}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_4$  mit  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$  und  $\text{Y} = \text{P}, \text{V}, \text{Cr}$  (A. D. Robertson, A.R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics* 1997, 104, 1-11 und dort zitierte Literatur).
- 25 4. Lithiumionenleiter mit Perowskit-Struktur der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,5-3x}\text{La}_{0,5+x}\text{TiO}_3$  bzw.  $\text{Li}_{0,5-3x}\text{Ln}_{0,5+x}\text{TiO}_3$  (A. D. Robertson, A.R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics* 1997, 104, 1-11 und dort zitierte Literatur, EP-A 0 835 951).
5. Sulfidische Gläser (R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics* 1981, 5, 663-666; US 4 465 746; S. Sahami, S. Shea, J. Kennedy,  
30 *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132, 985-986).



Bevorzugt sind jedoch Lithium- $\beta$ “-Aluminiumoxid, Lithium- $\beta$ -Aluminiumoxid und Lithium- $\beta/\beta$ “-Aluminiumoxid, die jeweils ausgehend von Natrium- $\beta$ “-Aluminiumoxid, Natrium- $\beta$ -Aluminiumoxid bzw. Natrium- $\beta/\beta$ “-Aluminiumoxid  
5 durch Kationenaustausch hergestellt werden können. Ebenso bevorzugt sind Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß

10

(a) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium- $\beta$ -Aluminiumoxid, Lithium- $\beta$ “-Aluminiumoxid, Lithium- $\beta/\beta$ “-Aluminiumoxid und Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken oder daß

15

(b) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Natrium- $\beta$ -Aluminiumoxid, Natrium- $\beta$ “-Aluminiumoxid, Natrium- $\beta/\beta$ “-Aluminiumoxid und NASICON-Keramiken oder daß

20

(c) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Kalium- $\beta$ -Aluminiumoxid, Kalium- $\beta$ “-Aluminiumoxid, Kalium- $\beta/\beta$ “-Aluminiumoxid und Kaliumanaloga von NASICON-Keramiken.

25

Zweckmäßigerweise hat der Festelektrolyt die Form eines dünnwandigen und dennoch druckfesten, einseitig geschlossenen Rohres (EP-B 0 424 673), an dessen offenem Ende ein elektrisch isolierender Ring mittels einer heliumdichten, ebenfalls elektrisch isolierenden Glaslotverbindung aufgebracht ist (GB 2 207  
30 545, EP-B 0 482 785). Die Wandstärke des Alkalimetallionen leitenden Elektro-

lyten liegt im allgemeinen im Bereich von 0,3 bis 5 mm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 mm.

Die Querschnittsform des einseitig geschlossenen Rohres ist in der bevorzugten Ausführungsform kreisrund. Denkbar sind jedoch auch Querschnittsformen mit vergrößerter Oberfläche, die beispielsweise aus einem Verbund mehrerer kreisrunder Flächen abgeleitet werden können.

Wie bereits oben dargestellt, kommen in der Regel Festelektrolyte zum Einsatz, die bei einem Helium-Lecktest Leckraten von weniger als  $10^{-9}$  (mbar · l)/s aufweisen, also im Rahmen der Nachweisgrenze heliumdicht sind. Die strengen Anforderungen bezüglich der Dichtigkeit ist unbedingt notwendig, da Sauerstoff und/oder Luftfeuchtigkeit in jedem Fall vom Alkalimetall ferngehalten werden müssen. Darüber hinaus ist es erforderlich, daß Alkalimetall und wäßrige Lösung voneinander getrennt werden, da ansonsten ein sicherer Betrieb der Elektrolysezelle bzw. eine sichere Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgrund der stark exothermen Reaktion zwischen Wasser und Feuchtigkeit einerseits und Alkalimetall andererseits nicht gewährleistet werden kann.

Was die mindestens eine ionenleitende Verbindung betrifft, die die mit dem Anodenkompartiment oder/und dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten, wie oben beschrieben, aufweist, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung im allgemeinen sämtliche Verbindungen denkbar, die die Ionen des im erfindungsgemäßen Verfahren herzustellenden Alkalimetalls leiten und gegenüber den Reaktionsbedingungen stabil sind. Der Begriff „Reaktionsbedingungen“ umfaßt hierbei sowohl die physikalischen Bedingungen, wie etwa Elektrolysespannung, Temperatur oder Druck, als auch die chemischen Bedingungen, wie etwa pH-Wert der Reaktion oder Zusammensetzung des Anolyten bzw. des Katholyten.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine ionenleitende Verbindung, die die mit dem Anodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ein Polymerelektrolyt (für Lithium: z. B. L. Kavan et al., *Chem. Rev.* 1997, 97, 3061-3082 und dort zitierte Literatur; für Natrium: z. B. NAFION)., ein keramischer Elektrolyt (Perowskitstrukturen für Li, Na, K; LISICON der NASICON-Analoga für Li, NASICON für Na, KASICON für K), eine Verbindung, die die Alkalimetallionen des mindestens einen Alkalimetallsalzes der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments interkaliert, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine ionenleitende Verbindung, die die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ein Alkalimetallsalz, wobei das Alkalimetall gleich dem des Alkalimetallsalzes der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ist, eine Verbindung, die die Alkalimetallionen des mindestens einen Alkalimetallsalzes der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments interkaliert, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß

(a) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und

(aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus LiOH, LiNH<sub>2</sub>, LiCl, LiBr, LiI, LiOR und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,

- (bb) die Verbindung, die Lithiumionen interkaliert, z. B. Graphit,  $C_6Li$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMnO_2$  oder ein Gemisch davon ist, oder daß
- (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und
- 5 (aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus  $NaOH$ ,  $NaNH_2$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaI$ ,  $NaOR$  und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,
- 10 (bb) die Verbindung, die Natriumionen interkaliert, Graphit,  $C_8Na$  oder ein Gemisch davon ist, oder daß
- (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und
- 15 (aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus  $KOH$ ,  $KNH_2$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KI$ ,  $KOR$  und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,
- (bb) die Verbindung, die Kaliumionen interkaliert, Graphit,  $C_8K$  oder ein
- 20 Gemisch davon ist,
- wobei der Rest R für einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht.

Die Alkalimetallsalze  $MOH$ ,  $MNH_2$ ,  $MCl$ ,  $MBr$ ,  $MI$ ,  $MOR$ , wobei M für Li, Na

25 oder K steht, können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nach allen denkbaren und geeigneten Verfahren gemäß dem Stand der Technik auf den Festelektrolyten aufgebracht werden. In bevorzugten Ausführungsformen werden diese Salze in Form einer Schmelze, einer wäßrigen Lösung oder einer alkoholischen Lösung auf den Festelektrolyten aufgebracht.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht, konditioniert wird, wobei das zur Konditionierung verwendete mindestens eine Alkalimetallsalz

5 LiOH, LiNH<sub>2</sub>, LiCl, LiBr, LiI, LiOR oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon oder NaOH, NaNH<sub>2</sub>, NaCl, NaBr, NaI, NaOR oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon oder KOH, KNH<sub>2</sub>, KCl, KBr, KI, KOR oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon als Salzschnmelze oder/und wäßrige Lösung oder/und alkoholische Lösung eingesetzt werden.

10

Selbstverständlich ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, die Konditionierung auch in zwei oder mehr aufeinanderfolgenden Schritten durchzuführen, wobei die chemische Verbindung oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon in den einzelnen Konditionierungsschritten gleich oder

15 unterschiedlich sein kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, daß entweder diejenige Oberfläche des Festelektrolyten, die mit dem Anodenkompartiment in Kontakt steht, oder diejenige Oberfläche des Festelektrolyten, die mit dem Kathoden-

20 kompartiment in Kontakt steht, mindestens eine der genannten ionenleitenden Verbindungen aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen jedoch beide Oberflächen mindestens eine der genannten ionenleitenden Verbindungen auf. Wenn im Rahmen der vorliegenden Anmeldung von den „beiden“ Oberflächen die Rede ist, sind nicht „zwei“ Oberflächen im Sinne der Zahl 2,

25 sondern 2 Arten von Oberflächen gemeint, die sich darin unterscheiden, mit welchem Kompartiment der Elektrolysezelle sie in Kontakt stehen. Vom Begriff der „beiden“ Oberflächen wird also beispielsweise eine Bauart der erfindungsgemäßen Zelle umfaßt, in der beispielsweise zwei Oberflächenabschnitte des Festelektrolyten mit beispielsweise dem Anodenkompartiment in

30 Kontakt stehen und ein Oberflächenabschnitt des Festelektrolyten mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht.

In Abhängigkeit davon, welches Alkalimetall nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden soll, besteht die Kathode aus unterschiedlichen Materialien.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Kathode aus dem Alkalimetall, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden soll.

Die Umsetzungstemperatur wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens so  
10 hoch wie möglich gewählt, wobei die Temperaturgrenze im Anodenkompartiment durch die Siedetemperaturen der eingesetzten wäßrigen Lösung des Alkalimetallsalzes beim gewählten Druck bestimmt werden. Im Kathodenkompartiment werden ebenfalls Temperaturen gewählt, die so hoch wie möglich sind. Dabei werden Reaktionsdruck und -temperatur jeweils so gewählt, daß das in der  
15 bevorzugten Ausführungsform als Kathode verwendete Alkalimetall flüssig vorliegt.

Bei der Montage der Elektrolysezelle wird das Alkalimetall vorzugsweise in Form eines festen Reservoirs in das Anodenkompartiment eingebracht. Zu Beginn der Elektrolyse wird das Alkalimetall dann aufgeschmolzen. Das Alkalimetall kann aber  
20 auch in flüssiger Form zu Beginn der Elektrolyse in den Kathodenraum eingebracht werden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß

- 25 (a) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Kathode aus Lithium besteht oder
- (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon  
30 ist und die Kathode aus Natrium besteht oder

- (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Kathode aus Kalium besteht.
- 5 In einer weiter bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Kathodenkompartiment mindestens eine Kathode, die durch einen Flüssigelektrolyten von dem Festelektrolyten separiert wird.

10 Als Kathodenmaterial können in der erfindungsgemäßen Zelle im wesentlichen alle geeigneten Materialien dienen. Beispiele hierfür sind unter anderem etwa Stahl, Reinnickel mit beispielsweise der DIN-Werkstoffnummer 2.4066 oder Elektrodengraphit. In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen Zelle ist die Kathode aus Stahl gefertigt.

- 15 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Kathode eine Stahlkathode ist und von dem Festelektrolyten durch einen Flüssigelektrolyten separiert wird.

20 Geeignete Stähle sind unter anderem etwa Edelstahl, austenitischer Stahl oder unlegierter Stahl. Als bevorzugte austenitische Stähle sind unter anderem die Stähle mit den DIN-Werkstoffnummern 1.4541 oder 1.4571 zu nennen, als bevorzugte unlegierte Stähle die Stähle mit den DIN-Werkstoffnummern 1.0305 oder 1.0346. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle werden unlegierte Stähle eingesetzt.

25

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist die Kathode als Stab ausgebildet, der in den als Rohr ausgebildeten Festelektrolyten eingebaut ist. Vorzugsweise wird der Stab dergestalt eingebaut, daß zwischen dem Festelektrolyten und dem Stab ein Spalt mit einer Spaltweite im Bereich von 1 bis 6 mm entsteht.

30

Die Kathode kann in der erfindungsgemäßen Zelle selbstverständlich auch alle anderen geeigneten Geometrien aufweisen. Beispielsweise kann sie als Rohr, als Drahtnetz oder als Streckmetall ausgebildet sein.

5 An der festen Kathode entsteht im erfindungsgemäßen Verfahren das Alkalimetall. Dieses steigt an der gemäß der bevorzugten Ausführungsform als Stab ausgebildeten Kathode in dem Flüssigelektrolyten auf und kann als reine metallische Phase abgezogen werden.

10 Der Flüssigelektrolyt wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß er gegenüber Alkalimetall stabil ist. Bevorzugt wird ein Flüssigelektrolyt eingesetzt, der sich bei der Elektrolysereaktion nicht verbraucht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Flüssigelektrolyt eine Elektrolytschmelze eingesetzt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Flüssigelektrolyt eine Elektrolytschmelze ist.

Je nachdem, welches Alkalimetall unter Verwendung der erfindungsgemäßen  
20 Elektrolysezelle hergestellt wird, werden zweckmäßigerweise unterschiedliche Elektrolytschmelzen als Flüssigelektrolyt eingesetzt. Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Elektrolysezellen bei der Herstellung von Lithium eine LiOH-Schmelze, bei der Herstellung von Natrium NaOH-Schmelzen, NaNH<sub>2</sub>-Schmelzen oder Gemische davon, bei der Herstellung von Kalium KOH-Schmelzen, KNH<sub>2</sub>-  
25 Schmelzen oder Gemische davon eingesetzt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß

(a) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anoden-  
30 kompartiments ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Elektrolytschmelze eine LiOH-Schmelze ist, oder daß



- (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Elektrolytschmelze ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer NaOH-Schmelze, einer NaNH<sub>2</sub>-Schmelze und einem Gemisch davon, oder daß
- (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Elektrolytschmelze ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer KOH-Schmelze, einer KNH<sub>2</sub>-Schmelze und einem Gemisch davon.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden diese Schmelzen oder Gemische davon in wasserfreier Form eingesetzt. In einer weiter besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Elektrolytschmelzen Gemische und wiederum besonders bevorzugt wasserfreie Gemische eingesetzt. Darunter sind wiederum eutektische Gemische bevorzugt.

20

Selbstverständlich ist es denkbar, den Flüssigelektrolyten mit einem oder mehreren geeigneten Zusätzen zu versetzen. Beispielsweise seien hierbei unter anderem schmelzpunktniedrigende Zusätze zu nennen. Prinzipiell sind sämtliche schmelzpunktniedrigenden Zusätze geeignet, die den erfindungsgemäßen Einsatz der Elektrolysezelle und das erfindungsgemäße Verfahren nicht stören. Bevorzugt werden schmelzpunktniedrigende Zusätze, die bei der Herstellung von Lithium ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus LiI, LiBr, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, bei der Herstellung von Natrium ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus NaI, NaBr, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon und bei der Herstellung von Kalium ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus KI, KBr, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und einem Gemisch davon.

30

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die wäßrige Lösung des mindestens einen Alkalimetallsalzes ausgehend von Alkalimetallabfällen gewonnen wird.

- Beispielsweise fallen bei lithiumorganischen Reaktionen in nennenswerter Menge Lithiumhalogenide in Form von wäßrigen Lösungen an. Aus Lithiumionen-Batterien können ebenfalls wäßrige Lösungen verschiedener Lithiumsalze wie z.
- 5 B. Lithiumhalogenide, Lithiumsulfat, Lithiumsulfonate oder Lithiumsalze organischer Säuren wiedergewonnen, also z. B. herausgelöst, werden. Eine weitere Möglichkeit der Wiedergewinnung von derartigen Lithiumsalz-Lösungen bietet der saure Aufschluß der in Batterien verwendeten Elektrolyten und
- 10 Elektroden mit beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Lithiumabfälle werden in einer bevorzugten Ausführungsform z. B. mittels Salzsäure in eine wäßrige Lithiumchloridlösung überführt.

BASF Aktiengesellschaft

24. August 1999  
NAE19990149 IB/Ri/At/ns

5

---

**Patentansprüche**

---

- 10 1. Elektrolysezelle, umfassend ein Anodenkompartiment, das eine wäßrige Lösung mindestens eines Alkalimetallsalzes umfaßt, ein Kathodenkompartiment und einen Festelektrolyten, durch den das Anodenkompartiment und das Kathodenkompartiment voneinander separiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Anodenkompartiment oder/und der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht, mindestens eine weitere ionenleitende Verbindung aufweist.
- 15
2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 (a) das mindestens ein Alkalimetallsalz ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium- $\beta$ -Aluminiumoxid, Lithium- $\beta''$ -Aluminiumoxid, Lithium- $\beta/\beta''$ -Aluminiumoxid und Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken, LISICONS und Li-Ionenleiter mit Perowski-Struktur oder daß
- 25 (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Natrium- $\beta$ -Aluminiumoxid, Natrium- $\beta''$ -Aluminiumoxid, Natrium- $\beta/\beta''$ -Aluminiumoxid und NASICON-Keramiken oder daß
- 30

- (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Kalium- $\beta$ -Aluminiumoxid, Kalium- $\beta$ ''-Aluminiumoxid, Kalium- $\beta/\beta$ ''-Aluminiumoxid und Kaliumanaloge von NASICON-Keramiken.
- 5
3. Elektrolysezelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine ionenleitende Verbindung, die die mit dem Anodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ein Polymerelektrolyt, ein keramischer Elektrolyt, eine Verbindung, die die Alkalimetallionen des mindestens einen Alkalimetallsalzes nach Anspruch 1 interkaliert, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
- 10
4. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine ionenleitende Verbindung, die die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ein Alkalimetallsalz, wobei das Alkalimetall gleich dem des Alkalimetallsalzes nach Anspruch 1 ist, eine Verbindung, die die Alkalimetallionen des mindestens einen Alkalimetallsalzes nach Anspruch 1 interkaliert, oder ein
- 15
- 20 Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
5. Elektrolysezelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
- (a) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und
- 25 (aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus LiOH, LiNH<sub>2</sub>, LiCl, LiBr, LiI, LiOR und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,
- (bb) die Verbindung, die Lithiumionen interkaliert, Graphit, C<sub>6</sub>Li oder
- 30 ein Gemisch davon ist, oder daß

- 5
- (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und
    - (aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus NaOH, NaNH<sub>2</sub>, NaCl, NaBr, NaI, NaOR und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,
    - (bb) die Verbindung, die Natriumionen interkaliert, Graphit, C<sub>8</sub>Na oder ein Gemisch davon ist, oder daß

- 10
- (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und
    - (aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus KOH, KNH<sub>2</sub>, KCl, KBr, KI, KOR und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,
    - (bb) die Verbindung, die Kaliumionen interkaliert, Graphit, C<sub>8</sub>K oder ein Gemisch davon ist,
- 15

wobei der Rest R für einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht.

- 20
6. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
- (a) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Kathode aus Lithium besteht oder daß
  - (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Kathode aus Natrium besteht oder daß
  - (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Kathode aus Kalium besteht.
- 25
- 30

7. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode eine Stahlkathode ist und von dem Festelektrolyten durch einen Flüssigelektrolyten vorzugsweise eine Elektrolytschmelze separiert wird.
- 5 8. Elektrolysezelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
- (a) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Elektrolytschmelze eine LiOH-Schmelze ist, oder daß
- 10 (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Elektrolytschmelze ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer NaOH-Schmelze, einer  $\text{NaNH}_2$ -Schmelze und einem Gemisch davon, oder daß
- (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist und die Elektrolytschmelze ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer KOH-Schmelze, einer  $\text{KNH}_2$ -Schmelze und einem Gemisch davon.
- 15
9. Verfahren zur Herstellung eines Alkalimetalls aus einer wäßrigen Lösung, umfassend mindestens ein Salz dieses Alkalimetalls, unter Verwendung einer Elektrolysezelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des mindestens einen Alkalimetallsalzes ausgehend von Alkalimetallabfällen gewonnen wird.
- 25
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung eines Lithiumsalzes ausgehend von Lithiumabfällen gewonnen wird.

BASF Aktiengesellschaft

24. August 1999  
NAE19990149 IB/Ri/At/ns

5

---

**Zusammenfassung**

---

10

Die Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle, umfassend ein Anodenkompartiment, das eine wäßrige Lösung mindestens eines Alkalimetallsalzes umfaßt, ein Kathodenkompartiment und einen Festelektrolyten, durch den das Anodenkompartiment und das Kathodenkompartiment voneinander separiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Anodenkompartiment oder/und der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht, mindestens eine weitere ionenleitende Verbindung aufweist.

---

15



1111